

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-302516

(43)Date of publication of application : 09.12.1988

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

B01J 3/06

C01B 31/06

C30B 29/04

C30B 31/22

H01L 21/265

(21)Application number : 62-137700

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 02.06.1987

(72)Inventor : NAKAHATA HIDEAKI

IMAI TAKAHIRO

FUJIMORI NAOHARU

(54) SEMICONDUCTOR DIAMOND AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an N-type semiconductor diamond which has not been developed by containing S as a dopant element.

CONSTITUTION: S is contained as a dopant element. It is preferable that the concentration of S as the dopant element is brought to $1 \times 10^{10} \text{W} \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$. A vapor-phase thin-film synthetic method using a raw material gas, the ratio S/C of the atomicity of S therein to the atomicity of C therein extends over 0.001%W1.0%, an extra-high voltage synthetic method or an ion implantation method is employed as the manufacture of the dopant element. A diamond film such as an S-doped diamond film is grown onto a diamond single crystal substrate (111) surface, using the raw material gas such as a reaction gas consisting of 0.5% CH₄, 0.000005W0.005% H₂S and H₂ as the remainder as a raw material through a microwave plasma CVD method. Or a material in which S is mixed into diamond powder is dissolved into an Fe-Ni solvent, and an S-doped diamond single crystal is obtained under the conditions of 5GPa and approximately 1400° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-302516

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

③ 公開 昭和63年(1988)12月9日

H 01 L 21/205
B 01 J 3/06
C 01 B 31/06
C 30 B 29/04
31/22
H 01 L 21/265

7739-5F
R-6865-4G
A-6750-4G
8518-4G
8518-4G
7738-5F

審査請求 未請求 発明の数 4 (全4頁)

④ 発明の名称 半導体ダイヤモンド及びその製造方法

⑪ 特 願 昭62-137700

⑫ 出 願 昭62(1987)6月2日

⑬ 発 明 者 中 幅 英 章 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑭ 発 明 者 今 井 貴 浩 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑮ 発 明 者 藤 森 直 治 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑯ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

⑰ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

明 細 書

1 発明の名称

半導体ダイヤモンド及びその製造方法

2 特許請求の範囲

- (1) ドーパント元素としてBを含有してなる半導体ダイヤモンド。
- (2) ドーパント元素としてBを $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{20} [\text{cm}^{-3}]$ の濃度を含有する特許請求の範囲第1項に記載される半導体ダイヤモンド。
- (3) 原料ガス中のBの原子数とCの原子数の比B/C(%)が0.001%~1.0%である原料ガスを用いて気相薄膜合成法により、Bを含有してなる半導体ダイヤモンドを得ることを特徴とする半導体ダイヤモンドの製造方法。
- (4) 超高压合成法によりドーパント元素としてBを含有してなる半導体ダイヤモンドを得ることを特徴とする半導体ダイヤモンドの製造方法。
- (5) イオン注入法によりドーパント元素として

Bを含有してなる半導体ダイヤモンドを得ることを特徴とする半導体ダイヤモンドの製造方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電子機器等に利用される半導体特性を有するダイヤモンドに関するものである。

〔従来の技術〕

ダイヤモンドは、バンドギャップが5.5 eVであり本来絶縁性のものであるが、B1やG3などと同様に不純物をドーピングすることにより不純物単位を形成し、P型及びN型の半導体特性を持たせることが当然考えられる。

実際、天然ダイヤモンドの中にはBを含有したP型半導体が存在しており、Ⅱbダイヤと呼ばれている。このⅡbダイヤは超高压合成法によつても製造できる。しかしN型の半導性を示すダイヤモンドは天然には存在しない。また、超高压合成法で製造されたものでもN型の半導性が確認された例はない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

P-N接合を利用した半導体ダイヤモンドデバイスを形成するためには、N型半導体ダイヤモンドが不可欠である。

しかしながらこれまで、超高压合成法やイオン注入法によりダイヤモンドへのドーピングが試られているが、N型半導体ダイヤモンドを得られた例はない。

本発明はこのような現状に鑑みて、N型半導体ダイヤモンド及びその製法を提供することを目的とするものである。

〔問題点を解決するための手段及び作用〕

本発明者等は、ダイヤモンドへのドーパント元素として通常まず考えられる。

V族元素のPやAs等ではなく、PやAs等より共有結合半径が小さくCのそれに近い値を有するBをドーパントとして用いることを考えついた。そして種々実験、検討の結果、例えば気相薄膜合成法、超高压単結晶合成法、イオン注入法等によりBを含有するダイヤモンドを製

の製造方法を提供する。

ダイヤモンドは、IV族元素Cの共有結合で構成されている。不純物としてダイヤモンド中に入つたIII族元素のBがCの格子位置に置換されると、共有結合に携わらない外殻電子が2個存在することになり、これらはドナー電子となつてダイヤモンドはN型の半導性を示すと考えられる。つまりBはダイヤモンドにドーピングされて禁制帯中にドナーレベルを形成する。

またBが、たとえばCの格子間に入り、この空孔とペアになつた場合のように、Cの格子位置に置換されていなくても、ドナーレベルを形成できる場合もあると予想される。

また実際、以上のような考えにもとづき、Bドーピングダイヤモンドを作成したところN型の半導性を示すことが確認された。

本発明のBドーピング半導体ダイヤモンドにおいて、B濃度は $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20} [\text{cm}^{-3}]$ 未満では半導体として用いるには抵抗率が高くなりすぎるし、 $1 \times 10^{20} [\text{cm}^{-3}]$ を越えると

造することができ、このBドーピングダイヤモンドは、Bの形成したドナーレベルからの自由電子によりN型の半導性を示すことを見出し、本発明に到達したのである。

すなわち本発明はドーパント元素としてBを含有してなる半導体ダイヤモンドに関するものであり、Bの濃度が $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20} [\text{cm}^{-3}]$ であるものが特に好ましい。

さらに本発明はBを含有してなる半導体ダイヤモンドを製造する方法として、原料ガス中のBの原子数とCの原子数の比B/C(例)が0.001~1.0多である原料ガスを用いて気相薄膜合成法により、Bを含有してなる半導体ダイヤモンドを得ることを特徴とする半導体ダイヤモンドの製造方法、超高压合成法により、ドーパント元素としてBを含有してなる半導体ダイヤモンドを得ることを特徴とする半導体ダイヤモンドの製造方法及びイオン注入法によりドーパント元素としてBを含有してなる半導体ダイヤモンドを得ることを特徴とする半導体ダイヤモンド

電導形態が金属的になり半導体としての性質を失なり。

本発明のBドーピング半導体ダイヤモンドは気相薄膜合成法、超高压単結晶合成法、イオン注入法等の公知技術を用いて製造することができ、いずれの方法によつても得られたBドーピング半導体ダイヤモンドの性質に差異はなかつた。

気相薄膜合成法により本発明のBドーピング半導体ダイヤモンドを製造する場合、原料ガス中のB原子数とC原子数の比B/C比が0.001多~1.0多として行なうことが好ましい。この範囲で行なうことにより得られたダイヤモンド中のB濃度を半導体として有効な $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20} [\text{cm}^{-3}]$ にすることができからである。

原材料としては、C供給源として例えば CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 等の炭化水素、 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等のアルコール等が挙げられ、B供給源としては例えば H_2B 、 CB_3 、 BO_2 、 BP_3 等が挙げられる。

気相薄膜合成法として種々の従来技術を応用

できる。一例としてマイクロ波プラズマCVD法を用いる場合を説明すると、チャンバー内に反応ガスを導入し、一方マグネトロンから発振されたマイクロ波を方形導波管によりチャンバーまで導き、チャンバー内反応ガスに放電を起してダイヤモンドの合成反応を行う。

本発明のSドーブダイヤモンドを気相薄膜合成法、超高压単結晶合成法又はイオン注入法で得る具体的条件、方法については、以下の実施例にて詳説する。

[実施例]

実施例1

公知のマイクロ波プラズマCVD法にて、
CH₄ : 0.5%、H₂S : 0.0000005~0.005%、
残部H₂ からなる反応ガスを原料としてダイヤモンド単結晶基板(111)面上に、0.5μmの厚さの本発明のSドーブダイヤモンド膜を成長させた。反応系内圧力は30 Torr、マイクロ波は25.4 GHz、出力350 Wであつた。

得られたSドーブダイヤモンドエピタキシャル膜の

抵抗率測定とホール測定を行つたところ、ホール係数はいずれも(-)でありN型半導体であることが確認された。さらにSTMSによりダイヤモンド中のS濃度の測定を行つた。S/Cおよび自由電子密度、電子移動度、S濃度の測定を表1にまとめて示す。なお、№1と№2の試料のS濃度は自由電子密度から推定した値である。

試料№	S/C (%)	自由電子密度 (1/cm ³)	電子移動度 (cm ² /V.s)	S濃度 (1/cm ³)
1-1	0.001	2.8×10 ¹⁰	880	10 ¹⁰ (推定値)
1-2	0.005	5.1×10 ¹²	850	10 ¹² (推定値)
1-3	0.01	4.4×10 ¹⁴	790	10 ¹⁴
1-4	0.02	1.9×10 ¹⁵	690	10 ¹⁵
1-5	0.05	7.0×10 ¹⁶	530	10 ¹⁷
1-6	0.1	3.5×10 ¹⁷	400	10 ¹⁷
1-7	0.5	8.5×10 ¹⁸	310	10 ¹⁹
1-8	1.0	1.2×10 ²⁰	30	10 ²⁰

実施例2

ダイヤモンド粉末にSを混入したものをPn-31浴液に溶かし込み、5 GPa、約1400℃の条件下に7時間置くことで超高压法により本発明のSドーブダイヤモンド単結晶が得られた。この本発明品について、実施例1と同様の測定を行つたところやはりホール係数は(-)であつた。原料のS原子数とC原子数の比S/C(%)、自由電子密度、電子移動度、S濃度は表2に示しておりであつた。№9のS濃度は自由電子密度からの推定値である。

表2

試料№	原料S/C (%)	自由電子密度 (1/cm ³)	電子移動度 (cm ² /V.s)	S濃度 (1/cm ³)
2-1	0.001	2.9×10 ¹⁰	920	10 ¹⁰ (推定値)
2-2	0.01	3.5×10 ¹²	580	10 ¹²
2-3	0.1	5.1×10 ¹⁴	370	10 ¹⁴
2-4	1.0	9.2×10 ¹⁶	120	10 ¹⁶
2-5	5.0	2.1×10 ²⁰	80	10 ²⁰

実施例3

イオン注入法により、S加速電圧150 KeV、ZS注入量10¹⁵ 1/cm²の条件でダイヤモンド単結晶にSを注入して、本発明のSドーブダイヤモンドを製造した。得られたSドーブダイヤモンドに真空中でアニールを施した後、ホール測定と抵抗率測定を行つた。ホール係数は(-)でありN型半導体であることが確認された。S注入部の平均自由電子密度は10¹⁶ [1/cm³]、電子移動度は40 [cm²/V.s]であつた。

[発明の効果]

以上の説明と実施例の結果から明らかなように、本発明のSを含有したダイヤモンドは、従来得られていなかったN型の半導体ダイヤモンドを実現したものである。したがって本発明のSを含有するダイヤモンドを用いることにより、PN接合を利用したダイヤモンド半導体デバイスの作製が可能となる。

また、サーミスターへの応用や、単に導電性の要求されるダイヤモンドコーティング膜とし

手 続 補 正 書

昭和 62 年 7 月 10 日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

昭和 62 年特許願第 157700 号

2. 発明の名称

半導体ダイヤモンド及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市東区北浜 5 丁目 15 番地

氏 名 (213) 住友電気工業株式会社

代表者 川 上 哲 郎

4. 代 理 人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号

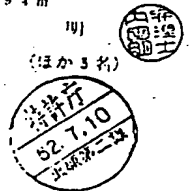
虎ノ門千代田ビル 電話 (504) 1894 番

氏 名 弁護士 (7179) 内 田 明

(ほか3名)

5. 補正命令の日付 自発補正

6. 補正により増加する発明の数 なし



での応用も考えられる。これらの場合には多結晶ダイヤモンドでも有効である。

このようにダイヤモンド半導体としての広い用途への可能性を開く本発明の8ドープダイヤモンドは、その製法上は公知技術を応用することと容易に得られる点でも有利である。

代理人	内	田	明
代理人	萩	原	亮 一
代理人	安	西	篤 夫
代理人	平	石	利 子

2. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

a. 補正の内容

- (1) 明細書第3頁第14～15行目の「・・・通常まず考えられる。V族元素のPやAs等・・・」なる記載を、「・・・通常まず考えられるV族元素のPやAs等・・・」と訂正する。
- (2) 明細書第7頁第16行目の「0.5 μm」なる記載を「1.0 μm」と訂正する。